

IMINODIESSIGSÄURE I.

HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON KOMPLEXEN DES DREIWERSTIGEN EISENS

V. MACHÁLEK und Z. MIČKA

*Institut für anorganische Chemie,
Karlsuniversität, 128 40 Prag 2*

Eingegangen am 15. Juni 1972

Es werden die Herstellung der komplexen Bis(iminodiacetato)eisen(III)-säure $H[FeY_2] \cdot 2,5 H_2O$ und ihre Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze beschrieben. Bei diesen Verbindungen wurden die Dichte und Löslichkeit bestimmt, die Pulverdiagramme konstruiert und der Verlauf der thermischen Zersetzung untersucht. Aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen wurde die Beweglichkeit des Anions, $[FeY_2]^-$, die sich bei $25^\circ C$ auf $48,19 \Omega^{-1} cm^2 val^{-1}$ beläuft, berechnet.

Die Iminodiessigsäure gehört in die Gruppe der unter der Bezeichnung „Komplexonen“ bekannten Aminopolycarbonsäuren¹, die die Fähigkeit besitzen, mit verschiedenen Metallionen stabile Komplexverbindungen zu bilden. Bei der Iminodiessigsäure als niedrigerem Glied der Komplexonenreihe ist diese Fähigkeit im Vergleich mit den höheren Gliedern (Nitrilotri-, Äthylendiamintetra-, Diäthylentriaminpentaessigsäure u.s.w.) entsprechend niedriger. Bei der Iminodiessigsäure $NH \begin{matrix} \diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{matrix}$ (weiterin im Text als H_2Y bezeichnet) handelt es sich um einen dreibindigen Liganden und um eine zweibasische Säure. Ihre potentiometrisch bestimmten Konstanten betragen bei $30^\circ C$ und $I = 0,1$ für pK_1 2,54 und für pK_2 9,13 (siehe²). Von Nakamoto, Morimoto und Martell³ wird auf Grund der Untersuchung der Infrarotspektren in wäßriger Lösung die Gegenwart von sechs verschiedenen Dissociationsformen vorausgesetzt, deren Existenz und gegenseitiger Übergang als Funktion des pH-Wertes der Lösung zu werten ist. Im festen Zustand ist die Iminodiessigsäure in drei kristallinen Modifikationen bekannt⁴, von denen nur die α -Modifikation stabil ist. Ihre Wasserlöslichkeit ist gering (2,43 Teile in 100 Teilen Wasser bei $5^\circ C$), in Äthanol und Äther ist sie unlöslich. Zufolge des geringeren Komplexbildungsvermögens der Iminodiessigsäure sind auch ihre Verwertungsmöglichkeiten herabgesetzt. Die Interaktion zwischen Fe^{2+} ggf. Fe^{3+} -Ionen und H_2Y wurde von Hering⁵ behandelt, der den Einfluß der angeführten Säure auf die Reduktionsstärke des zweiwertigen Eisens untersuchte. Von Jokl, Majer und Mazáčová⁶ wurde im Bestreben, die Beteiligungen der Alkalihydroxide an der Chelatation näher zu erklären, das komplexbildende Verhalten der Iminodiessigsäure mit Hilfe der elektrophetischen Beweglichkeit der Komplexe dieser Säure mit einigen zwei- und dreiwertigen Zentralionen untersucht.

In dieser Arbeit machten wir es uns zur Aufgabe, die bisher bekannten Erkenntnisse hinsichtlich der Komplexverbindungen der Iminodiessigsäure mit dreiwertigem Eisen,

und zwar vor allem durch Herstellung einiger Verbindungen und Untersuchung deren Eigenschaften zu erweitern.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien und Apparate. Das analysenreine Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) war ein Erzeugnis der Firma B. Siegfried A. G., Zofingen, Schweiz, bei den übrigen Chemikalien handelte es sich zum Großteil um analysenreine Erzeugnisse der Firma Lachema. Lediglich Äthanol, Diäthyläther und Iminodiessigsäure waren Präparate mit dem Reinheitsgrad *purum*. Die bei den analytischen Natrium- und Kaliumbestimmungen verwendeten Chemikalien (Uranilo-Zinkacetat und Natriumtetraphenylborat) wurden auf Grund von Literaturangaben⁸⁻¹⁰ hergestellt. Die Kaliumhydroxid- und Schwefelsäuremaßlösungen wurden auf herkömmliche Weise hergestellt und der Faktorbestimmung unterzogen. Der Faktor der 0,05M Komplexon-III-Lösung wurde durch Titration mit Magnesiumsulfat unter Verwendung von Eriochromschwarz T, der der 0,05 Zinksulfatlösung durch Titration mit Komplexon III unter Verwendung des gleichen Indikators bestimmt.

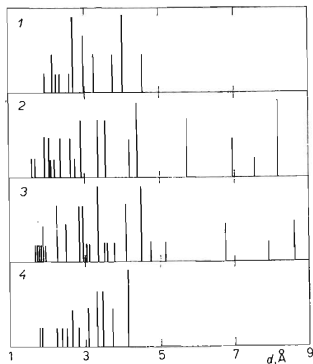


ABB. 1

Werte der Netzebenenabstände d und der Linienintensitäten i der hergestellten Komplexsalze und der Iminodiessigsäure

1 $\text{Li}[\text{FeY}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 2 $\text{Na}[\text{FeY}_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$,
3 $\text{K}[\text{FeY}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 4 H_2Y .

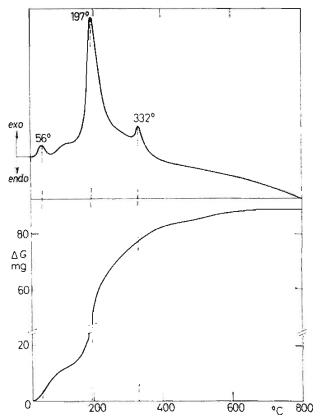


ABB. 2

DTA- und GTA-Diagramme der Verbindung $\text{H}[\text{FeY}_2] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (Einwaage 110,3 mg)

Die Dichte der hergestellten Verbindungen wurde bei der Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ$ pyknometrisch ermittelt, wobei als Suspensionsflüssigkeit Xylol diente, dessen Dichte (0,8594) vorher bestimmt wurde. Die Löslichkeit wurde durch Bestimmung des Gehaltes an Eisen, ggf. an Alkalimetall in der bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ gesättigten Lösung ermittelt und der Bestimmung dieser Komponenten in der verbliebenen festen Phase gegenübergestellt. Die Pulverdiagramme wurden mittels der Debye-Scherrerschen Methode mit Hilfe des Apparates „Mikrometa 2“ (Chirana) konstruiert. Es kam die Strahlung $\text{CoK}\alpha = 1,7902 \text{ \AA}$ und Eisenfilter (Spannung 30 kV, Stromstärke = 24 mA) zur Anwendung. Die Bilder wurden mit dem Komparator der Firma Chirana mit einer Genauigkeit von 0,1 mm visuell ausgewertet. Die thermische Zersetzung der Verbindungen wurde mittels GTA- und DTA-Methode mit Hilfe des Derivatographen¹² untersucht, der die gleichzeitige GTA- und DTA-Aufzeichnung, ggf. auch die Gewichtskurvenderivation aus kleinen Probenmengen gestattet. Die Messungen wurden in im Kanthalofen auf 1100°C erhitzten keramischen Tiegeln durchgeführt, wobei das Programm des Temperaturanstiegs bei $2^\circ\text{C}/\text{min}$ gewählt wurde. Die gewonnenen Kurven wurden mit denen des stationären Trocknens der Präparate zur Gewichtskonstanz verglichen, wobei die Temperatur zehngradweise, und zwar stets nach zwölfstündigem Erhitzen bis auf 250°C erhöht wurde. Das stationäre Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wurde im elektrischen Trockenschrank durchgeführt, dessen Temperatur in Grenzen von $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten wurde. Zur Überprüfung der bei der thermischen Zersetzung anfallenden Produkte wurden im elektrischen Ofen erhitzte keramische Tiegel herangezogen.

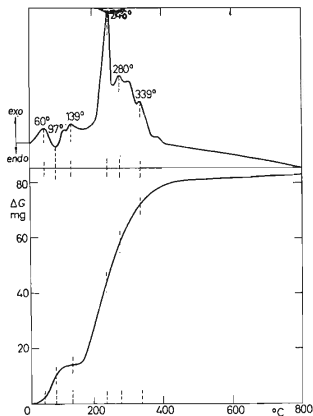


ABB. 3

DTA- und GTA-Diagramme der Verbindung $\text{Li}[\text{FeY}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Einwaage 105,1 mg)

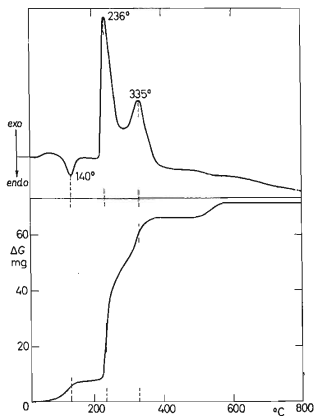


ABB. 4

DTA- und GTA-Diagramme der Verbindung $\text{Na}[\text{FeY}_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (Einwaage 104,1 mg)

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe des Konduktometers CDM-20 (Radiometer, Kopenhagen) mit einer Genauigkeit von 2% durchgeführt. Das Leitfähigkeitswasser wurde durch wiederholte Redestillation von Wasser in einem Apparat mit Quarzheizspiralen gewonnen und seine Leitfähigkeit betrug $5,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Während der Messungen wurde mittels Thermostaten eine konstante Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ aufrecht erhalten.

Analytische Methoden. Der Gehalt an organischer Komponente in den hergestellten Verbindungen wurde aus dem Gehalt an nach Kjeldahl bestimmtem Stickstoff berechnet. Die Ammoniakdestillation wurde in der Apparatur nach Parnas und Wagner durchgeführt. Eisen wurde komplexometrisch bestimmt⁷. Mit Rücksicht darauf, daß Fe^{3+} -Ionen mit Äthylendiamintetraessigsäure einen stabileren Komplex als mit Iminodiessigsäure bilden, konnte diese Bestimmung direkt ohne vorhergehende Zerstörung der organischen Komponente durchgeführt werden. Die Bestimmung der Alkalimetalle wurde gravimetrisch durchgeführt: Lithium als Lithiumsulfat nach vorhergehendem Verbrennen der Probe und Entfernen des Eisens durch Einwirkung von Ammoniak, Natrium durch Fällern mit Uranylo-Zinkacetat als $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (siehe⁸) und Kalium mittels Natriumtetraphenylborats als $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (siehe⁹).

Arbeitsgang. Bis(aminodiacetato)eisen(III)-säure, $\text{H}[\text{FeY}_2] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (m. Gew. 364,1, d 1,70, Lösl. 59,30 g/100 g Lösung bei 25°C) wurde durch Reaktion von Iminodiessigsäure mit Eisen(III)-sulfat hergestellt. Die Lösung von 2 g H_2Y in 30 ml Wasser wurde mit festem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in der

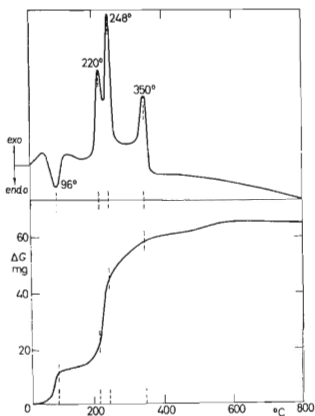


Abb. 5

DTA- und GTA-Diagramme der Verbindung $\text{K}[\text{FeY}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Einwaage 93,1 mg)

Dehydratation der hergestellten Verbindungen

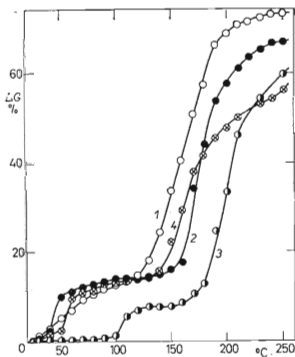


ABB. 6

Verlauf der stationären Trocknung bis zur Gewichtskonstanz

1 $\text{H}[\text{FeY}_2] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, 2 $\text{Li}[\text{FeY}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$,
3 $\text{Na}[\text{FeY}_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, 4 $\text{K}[\text{FeY}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Siedehitze neutralisiert, worauf 1,7 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ zugegeben wurden. Nach Entfernen des ausgeschiedenen BaSO_4 wurde der Rest der Sulfationen durch Zugabe einer weiteren, gerade erforderlichen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Menge aus der Lösung entfernt, die Lösung wurde filtriert und mit 50 ml Äthanol gefällt. Der ausgeschiedene feine, weiße Niederschlag wurde schnell abgesaugt, sukzessive mit Methanol und Äthanol gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Das gewonnene Präparat war pulverförmig, schwach braungelb, weil der frisch entstandene Niederschlag an der Luft braun wird und sich mit der Zeit verflüchtigt. Die Ausbeute beträgt 1,7 g.

TABELLE I

Analyse der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Gefunden (berechnet) %				M : Fe : N : H ₂ O
	M(I)	Fe	N	H ₂ O	
H[FeY ₂].2,5 H ₂ O	— —	15,42 (15,34)	7,67 (7,69)	12,50 —	1,00 : 1,98 : 2,51
Li[FeY ₂].3 H ₂ O	1,80 (1,83)	14,81 (14,74)	7,34 (7,39)	14,67	0,98 : 1,00 : 1,98 : 3,07
Na[FeY ₂].1,5 H ₂ O	6,10 (6,25)	15,10 (15,17)	7,63 (7,61)	7,37	0,98 : 1,00 : 2,02 : 1,51
K[FeY ₂].3 H ₂ O	9,39 (9,51)	13,62 (13,60)	6,78 (6,81)	13,52	0,98 : 1,00 : 1,99 : 3,08

TABELLE II

Analyse der bei der thermischen Zersetzung anfallenden Produkte
Die Werte für Sauerstoff wurden durch Aufrechnung ermittelt.

Verbindung	Gefunden (berechnet) %			M(I) : Fe : O
	M(I)	Fe	Gewichts- abnahme	
H[FeY ₂].2 5 H ₂ O	— —	69,40 (69,94)	77,88 (78,07)	2,00 : 3,08 (2,00 : 3,00)
Li[FeY ₂].3 H ₂ O	7,05 (7,32)	58,15 (58,92)	74,60 (74,99)	0,97 : 1,00 : 2,09 (1,00 : 1,00 : 2,00)
Na[FeY ₂].1,5 H ₂ O	20,07 (20,74)	49,55 (50,39)	69,30 (69,88)	0,98 : 1,00 : 2,14 (1,00 : 1,00 : 2,00)
K[FeY ₂].3 H ₂ O	27,41	40,05	66,00	0,98 : 1,00 : 2,83

Das Lithiumsalz der Bis(iminodiacetato)eisen(III)-säure, $\text{Li}(\text{FeY}_2) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (m. Gew. 379,0, d 1,56) wurde durch Neutralisation der Lösung von 2 g H_2Y in 30 ml Wasser mittels festen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und nachfolgendes Lösen mit 1,7 g $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ in der Siedehitze hergestellt. Das ausgeschiedene BaSO_4 wurde abgesaugt, der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von festem Li_2CO_3 auf ca. 7,0 eingestellt, die Lösung ca. auf die Hälfte des Volumens eingedickt und frei bei Raumtemperatur zur Kristallisation gestellt. Die entstandene hellgrüne, feinkristalline Substanz wurde abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,75 g.

Das Natriumsalz der Bis(iminodiacetato)eisen(III)-säure, $\text{Na}[\text{FeY}_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (m. Gew. 368,0, d 1,66) wurde aus H_2Y , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und Na_2CO_3 gewonnen. Nach Lösen von 2 g H_2Y in 20 ml Wasser wurde die Lösung in der Wärme mit festem Na_2CO_3 neutralisiert. In dieser Lösung wurden wiederum in der Hitze 1,7 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst und die entstandene grüne, stark saure Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit einem weiteren Na_2CO_3 -Anteil auf etwa 15 ml eingedickt. Durch Abkühlen schieden sich größere Natriumsulfatmengen aus und die Färbung der Lösung ging in Braunrot über. Nach Trennen der festen Phase wurde die Lösung weiter durch Erhitzen unter einer Infrarotlampe mäßig eingedickt, seine Färbung ging wieder in Grün über und die Lösung wurde im Exsikkator über P_2O_5 zur Kristallisation gestellt. Die ungefähr nach zwei Tagen ausgeschiedenen gelbgrünen, gutentwickelten Kristalle wurden abgesaugt, sukzessive mit gekühltem Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,7 g.

Das Kaliumsalz der Bis(iminodiacetato)eisen(III)-säure, $\text{K}[\text{FeY}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (m. Gew. 411,2, d 1,88) wurde analog wie das Natriumsalz hergestellt, nur mit der Änderung, daß der H_2Y -Ausgangslösung 1,7 g festes KOH bis zur alkalischen Reaktion der Lösung zugegeben wurden. Die Kristallisation des Präparates wurde im Kühlschrank durchgeführt; nach zwei Tagen schieden sich größere gelbgrüne, gutentwickelte Kristalle mit einer Ausbeute von 2,15 g aus. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

Eigenschaften der hergestellten Verbindungen. Sämtliche hergestellten Verbindungen sind bei Raumtemperatur sehr gut wasserlöslich, in organischen Lösungsmitteln sind sie praktisch unlöslich. Die Salzlösungen sind braun gefärbt und scheiden beim Abstehen bei 25°C eine braungelbe feste Phase aus, deren Analyse auf die Gegenwart von Eisen(III)-iminodiacetat hindeutet. Daher wurde die Löslichkeit nur bei der freien Säure, $\text{H}[\text{FeY}_2] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ bestimmt, deren wäßrige Lösung bei der angeführten Temperatur genügend stabil ist.

Pulverdiagramme. Die bei den hergestellten Verbindungen mittels der Pulvermethode gewonnenen Werte der Netzebenenabstände d und der Intensitäten i sind in Abb. 1 ausgewertet.

Untersuchung der thermischen Zersetzung. Die bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung mittels der Differentialthermoanalyse (DTA) und der thermogravimetrischen Analyse (GTA) gewonnenen Kurven sind in Abb. 2–5 angeführt. Die resultierenden, mit Hilfe der Methode des stationären Trocknens bis zur Gewichtskonstanz gewonnenen Kurven sind in Abb. 6 zusammengefaßt. Um Schlußfolgerungen hinsichtlich der bei der thermischen Zersetzung anfallenden Produkte zu ermöglichen, wurden die nach Erhitzen der Ausgangsverbindungen bei 600°C bis zur Gewichtskonstanz verbleibenden Substanzen einer Analyse unterzogen (Tab. II). Die angeführten theoretischen Werte wurden für in der letzten Kolonne der Tabelle gekennzeichnete Verhältnisse berechnet.

Leitfähigkeitsmessungen. Aus den in der Serie der Kaliumsalzlösungen mit verschiedenen Konzentrationen angeführten Leitfähigkeitsmessungen (Tab. III) wurde die äquivalente Leitfähigkeit berechnet und in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration aufgetragen.

TABELLE III

Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen des Kaliumsalzes der Bis(iminodiacetato)eisen(III)-säure

$c \cdot 10^4$ mol/l	$\kappa \cdot 10^3$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Λ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$
1	119,0	119,0
2	235,0	117,5
4	464,5	116,0
8	903,0	113,0
16	1 763,0	110,0
32	3 257,0	105,0
64	6 347,0	98,0
128	11 366,0	89,0

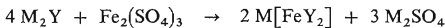
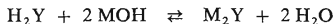
Nach Extrapolation auf unendliche Verdünnung wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate für die äquivalente Leitfähigkeit der Wert

$$\Lambda_{\infty} = 121,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

ermittelt, aus dem nach Subtrahieren der Kaliumionenbeweglichkeit die Beweglichkeit des komplexen Ions $[\text{FeY}_2]^{-}$ gewonnen werden kann.

DISKUSSION

Die Herstellung der Bis(iminodiacetato)eisen(III)-säure und ihrer Salze beruht auf der Neutralisierung der Iminodiessigsäure mittels des entsprechenden Alkalihydroxids, der Lösen des Eisen(III)-salzes nachfolgt. Als am geeignetesten erwies sich Eisen(III)-sulfat. Der Reaktionsmechanismus der Herstellung kann demnach durch das Schema



ausgedrückt werden. Die Löslichkeit der hergestellten Verbindungen im durch die Herstellungsbedingungen bestimmten Medium ist in sämtlichen Fällen sehr bedeutend. Dieser Umstand behindert stark die Isolierung der Produkte, die in kristallischer Form nur bei Einhaltung der früher angeführten Bedingungen gewonnen werden konnten. Der Reaktionsverlauf ist auch vom pH-Wert der Lösung abhängig. Von dem Kaliumsalz abgesehen, mußte in allen Fällen ein unter 7 liegender pH-Wert eingehalten werden, da sonst Ausscheiden von Eisen(III)-hydroxid erfolgt.

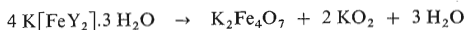
Diese Beobachtung zusammen mit der Feststellung, daß sich beim Versuch Alkalimetalle mit Hilfe eines Ionenaustauschers (Dowex 2) zu bestimmen, das Komplexanion zersetzt, bestätigt die geringere Stabilität des Komplexes, so daß die Eisenbestimmung ohne vorhergehende Zerstörung der organischen Komponente durchgeführt werden konnte. Diese kleine Stabilität des Komplexes wird auch durch das Verhalten seiner gesättigten Lösungen bewiesen, die sich bereits bei 25°C unter Entstehen des braungelben, sonst wenig löslichen, in Alkaliiminodiacetatlösungen edoch gut löslichen Eisen(III)-iminodiacetats zersetzen. Wie aus den Versuchsergebnissen geschlossen werden kann, existiert in den Lösungen das Gleichgewicht $2 M[FeY_2] \rightleftharpoons Fe_2Y_3 + M_2Y$, das sich in gesättigter Lösung mit steigender Temperatur merklich nach rechts verschiebt.

Die chemische Individualität der hergestellten Verbindungen wurde durch Konstruktion von Pulverdiagrammen bestätigt. Mit Ausnahme der Säure $H[FeY_2] \cdot 2,5 H_2O$, die sich wie eine amorphe Verbindung verhält, sind die übrigen hergestellten Verbindungen röntgenographisch aktiv. Wie der Vergleich ihrer Pulverdiagramme mit dem Diagramm der Iminodiessigsäure zeigt, sind die Diffraktionslinien der isolierten Verbindungen von den Linien der Ausgangssubstanzen verschieden.

Wie der Kurvenverlauf des stationären Trocknens zur Gewichtskonstanz zeigt, dehydratisiert lediglich das Kaliumsalz sukzessive (bis 80°C 2,5 HO, bis 100°C das verbleibende 0,5 H₂O), während die übrigen Verbindungen in einer Stufe dehydratisieren. Die Dehydratation beginnt bereits bei Temperaturen von ungefähr 30°C mit Ausnahme des Natriumsalzes, dessen Dehydratationskurve bis etwa 90°C fast linear verläuft. Die eigentliche Zersetzung der wasserfreien Verbindungen erfolgt bei über 150°C liegenden Temperaturen, wobei bei der freien Säure und beim Lithiumsalz die Zersetzung bereits bei der Temperatur von etwa 250°C beendet ist.

Der Charakter der GTA-Kurven stimmt im wesentlichen mit den Kurven des stationären Trocknens überein, die Temperaturen der vollständigen Dehydratation und namentlich der Zersetzung sind naturgemäß nach den höheren Temperaturen hin verschoben. Die zweistufige Dehydratation des Kaliumsalzes ist jedoch auf der GTA-Kurve nicht verzeichnet.

Die Gewichtsabnahme bei der thermischen Zersetzung (600°C) und die Analyse des Zersetzungsproduktes entsprechen bei der Säure $H[FeY_2] \cdot 2,5 H_2O$ dem Entstehen von Eisen(III)-oxid, beim Lithium- und Natriumalze der Bildung des Ferrats vom Typ $MFeO_2$, während es sich beim Kaliumsalz wahrscheinlich um das Entstehen von $K_2Fe_4O_7$ handelt, das offenbar von Kaliumperoxid begleitet wird. In einem solchen Fall könnte der Verlauf der Kaliumzersetzung durch die Gleichung



ausgedrückt werden.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen der Kaliumsalzlösungen wurde nach der Extrapolation zur unendlichen Verdünnung mittels der Methode der kleinsten Quadrate die äquivalente Leitfähigkeit der Kaliumsalzlösung $\Lambda_{\infty} = 121,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ berechnet. Aus diesem Wert gewinnt man nach Subtraktion der Kaliumionenbeweglichkeit ($l_{\text{K}^+} = 73,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ (siehe¹¹)) die Beweglichkeit des Komplexanions $[\text{FeY}_2]^-$, die bei 25°C $l_{[\text{FeY}_2]^-} = 48,2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ beträgt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Beweglichkeiten anderer einwertiger Komplexanionen.

LITERATUR

1. Schwarzenbach G.: Schweiz. Chemiker Ztg. u. Tech. 9 (1945).
2. Martell A. E., Calvin M.: *Chemie kovových chelátů*. S. 492. Herausgegeben vom Nakladatelství ČSAV, Prag 1959.
3. Nakamoto K., Morimoto J., Martell A. E.: J. Am. Chem. Soc. 84, 2081 (1962).
4. Tomito J., Ando T., Ueno K.: Bull. Chem. Soc. Japan 38, 138 (1962).
5. Hering R.: Z. Chem. 5, 113 (1965).
6. Jokl V., Majer J., Mazáčová N.: Chem. zvesti 18, 584 (1964).
7. Přebil R.: *Komplexony v chemické analýse*. S. 274. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
8. Tomiček O.: *Kvantitativní analýsa*. S. 88. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1954.
9. Sporek K., Williams A. F.: Analyst 80, 347 (1955).
10. Kohler M.: Z. Anal. Chem. 138, 9 (1953).
11. Hála E., Reiser A.: *Fyzikální chemie*, II. Teil. S. 256. Academia, Prag 1966.
12. Paulik F., Paulik J., Erdey L.: Z. Anal. Chem. 160, 241 (1958).

Übersetzt von K. Grundfest.